

12

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 87102571.4

22 Anmeldetag: 24.02.87

51 Int. Cl.: **C 07 D 401/06, C 07 D 417/06,**  
**C 07 D 403/06, C 07 D 277/32,**  
**C 07 D 413/06, A 01 N 43/50,**  
**A 01 N 43/78, A 01 N 43/60,**  
**A 01 N 43/40, A 01 N 43/56,**  
**A 01 N 43/76**

30 Priorität: 07.03.86 JP 48629/86

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.09.87  
 Patentblatt 87/37

84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE ES FR GB GR  
 IT LI NL

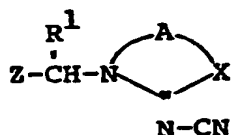
71 Anmelder: **NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K.K.,**  
**No.4, 2-chome, Nihonbashi Honcho Chuo-ku,**  
**Tokyo 103 (JP)**

72 Erfinder: **Shiokawa, Kozo, 210-6 Shukugawara Tama-ku,**  
**Kawasaki-shi Kanagawa-ken (JP)**  
 Erfinder: **Tsuboi, Shinichi, 3-26-1, Hirayama, Hino-shi**  
**Tokyo (JP)**  
 Erfinder: **Kagabu, Shinzo, 1788-Sagiyama, Gifu-shi**  
**Gifu-ken (JP)**  
 Erfinder: **Sasaki, Shoko, 1-7-3, Higashi-Hirayama,**  
**Hino-shi Tokyo (JP)**  
 Erfinder: **Moriya, Koichi, 39-15, Namiki-cho, Hachioji-shi**  
**Tokyo (JP)**  
 Erfinder: **Hattori, Yumi, 698, Kobiki-cho, Hachioji-shi**  
**Tokyo (JP)**

74 Vertreter: **Ernst, Hilmar, Dr. et al, Bayer AG**  
**Konzernverwaltung RP Patentabteilung,**  
**D-5090 Leverkusen, Bayerwerk (DE)**

64 Neue heterocyclische Verbindungen.

67 Es werden neue heterocyclische Verbindungen der Formel (I)



Z eine gegebenenfalls substituierte 5- oder 6gliedrige heterocyclische Gruppe, die wenigstens zwei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, oder eine gegebenenfalls substituierte 3- oder 4-Pyridyl-Gruppe bezeichnet.

Die oben bezeichneten neuen heterocyclischen Verbindungen der Formel (I) weisen sehr stark ausgeprägte Eigenschaften auf.

bereitgestellt, in der  
 R<sup>1</sup> ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet,  
 A eine Ethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann,  
 oder eine Trimethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann, bezeichnet,  
 X ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe

|  
 -N-R<sup>2</sup> oder -CH-R<sup>3</sup> bezeichnet, worin

R<sup>2</sup> ein Wasserstoff-Atom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, eine Alkenyl-, eine Alkynyl- oder eine Acyl-Gruppe bezeichnet und

R<sup>3</sup> ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet, und

**EP 0 235 725 A2**

- 1 -

Er-hei  
(I)

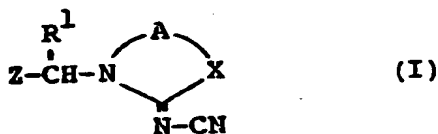
Neue heterocyclische Verbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue heterocyclische Verbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide.

- 5 Es ist bereits bekannt, daß bestimmte cycloimino-substituierte heterocyclische Verbindungen als Zwischenprodukte für fungizide, antidiabetische, viruzide, tran-
- 10 quillisierende oder diuretische aktive Substanzen (siehe die DE-OS 2 205 745) und auch als Antiulcus-Mittel (siehe die DE-OS 3 409 801) verwendbar sind.

Es wurden nun neue heterocyclische Verbindungen der Formel (I)

15



20

gefunden, in der

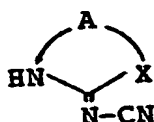
R¹ ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet,

A eine Ethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann, oder eine Trimethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann, bezeichnet,

- X ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe  $\overset{|}{\text{N}}\text{-R}^2$  oder  $\text{-}\overset{|}{\text{CH}}\text{-R}^3$  bezeichnet, worin
- 5  $\text{R}^2$  ein Wasserstoff-Atom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, eine Alkenyl-, eine Alkynyl- oder eine Acyl-Gruppe bezeichnet und
- 10  $\text{R}^3$  ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet, und
- Z eine gegebenenfalls substituierte 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die wenigstens zwei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, oder eine gegebenenfalls substituierte 3- oder 4-Pyridyl-Gruppe bezeichnet.
- 15 Die Verbindungen der Formel (I) werden mit Hilfe eines Verfahrens erhalten, bei dem

a) Verbindungen der Formel (II)

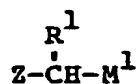
20



(II)

25

in der A und X die angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (III)



(III)

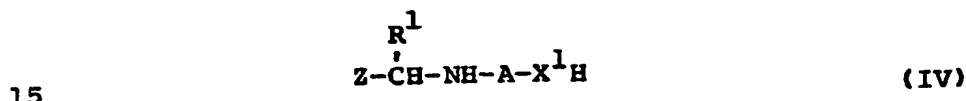
30

in der  $\text{R}^1$  und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und  $\text{M}^1$  für ein Halogen-Atom oder die Gruppe  $\text{-OSO}_2\text{-M}^2$  steht, in der  $\text{M}^2$  eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine Aryl-Gruppe bezeichnet,

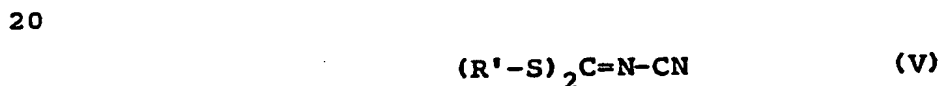
35

in Gegenwart ein s inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt werden oder,

- 5 b) in dem Fall, in dem X in der Formel (I) ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe  $\overset{\cdot}{\text{N}}\text{-R}^4$  bezeichnet, in der  $\text{R}^4$  für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, die substituiert sein kann, eine Alkenyl-Gruppe oder eine Alkynyl-Gruppe steht, wobei  
10 in diesem Fall in der nachstehenden Formel (IV) X durch das Symbol  $\text{X}^1$  ersetzt ist, Verbindungen der Formel (IV)



in der  $\text{R}^1$ , A, Z und  $\text{X}^1$  die angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (V)



25 in der  $\text{R}'$  eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine Benzyl-Gruppe bezeichnet oder zwei  $\text{R}'$ -Gruppen zusammen eine niedere Alkylen-Gruppe mit wenigstens zwei Kohlenstoff-Atomen bezeichnen und zusammen mit den benachbarten Schwefel-Atomen einen Ring bilden können,

30 in Gegenwart inerter Lösungsmittel umgesetzt werden oder,

- 35 c) in dem Fall, in dem X in der Formel (I) die Gruppe  $\overset{\cdot}{\text{N}}\text{-R}^2$  bezeichnet, in der  $\text{R}^2$  für eine Acyl-Gruppe steht, die substituiert sein kann, wobei in diesem

Fall in der nachstehenden Formel (VI)  $R^2$  durch das Symbol  $R^5$  ersetzt ist, Verbindungen der Formel (Ib)

5



10

in der  $R^1$ , A und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (VI)



15

in der  $R^5$  die oben angegebene Bedeutung hat und Hal ein Halogen-Atom bezeichnet, in Gegenwart inerter Lösungsmittel und einer Base umgesetzt werden.

20

Die neuen heterocyclischen Verbindungen der Formel (I) zeigen starke insektizide Eigenschaften.

25

Überraschenderweise zeigen die neuen heterocyclischen Verbindungen gemäß der Erfindung eine wesentlich größere insektizide Wirkung als diejenigen, die aus dem oben angeführten Stand der Technik bekannt sind, und insbesondere entfalten die Verbindungen eine außerordentlich stark überlegene Wirksamkeit als Insektizide gegen stechende und saugende Insekten, wie sie typisch durch Insekten der Gattung Hemiptera repräsentiert werden, etwa durch Blattläuse, Laternenträger, Wanzen und Heuschrecken, die infolge einer Langzeit-Anwendung Resistenz gegen Organophosphat- und Carbamat-Insektizide erworben haben.

30

35

- Von den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind bevorzugt Verbindungen diejenigen, in den n
- $R^1$  ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe bezeichnet,
- 5 A eine Ethylen-Gruppe, die durch Methyl substituiert sein kann, oder eine Trimethylen-Gruppe, die durch Methyl substituiert sein kann, bezeichnet,
- X ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe  $-\overset{|}{N}-R^2$  oder  $-\overset{|}{CH}-R^3$  bezeichnet, worin
- 10  $R^2$  ein Wasserstoff-Atom, eine  $C_1-C_4$ -Alkyl-Gruppe, die durch einen aus Halogenen,  $C_1-C_4$ -Alkoxy-Gruppen,  $C_1-C_4$ -Alkylthio-Gruppen und Cyano ausgewählten Substituenten substituiert sein kann, eine  $C_2-C_4$ -Alkenyl-Gruppe, eine  $C_2-C_4$ -Alkinyl-Gruppe, eine Pyridylmethyl-Gruppe, die durch
- 15 Halogen und/oder Methyl substituiert sein kann, eine Benzyl-Gruppe, die durch Halogen und/oder Methyl substituiert sein kann, eine Formyl-Gruppe, eine Alkylcarbonyl-Gruppe mit 1 bis
- 20 2-Kohlenstoff-Atomen in der Alkyl-Struktureinheit, die durch Halogen substituiert sein kann, eine Phenylcarbonyl-Gruppe, die durch Halogen und/oder Methyl substituiert sein kann, eine Alkoxy- oder Alkylthiocarbonyl-Gruppe mit 1 bis
- 25 4-Kohlenstoff-Atomen in der Alkyl-Struktureinheit, eine Phenoxycarbonyl-Gruppe, eine  $C_1-C_4$ -Alkylsulfonyl-Gruppe, die durch Halogen substituiert sein kann, oder eine Phenylsulfonyl-Gruppe, die durch Methyl substituiert sein
- 30 kann, bezeichnet und
- $R^3$  ein Wasserstoff-Atom bezeichnet, und
- Z eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die zwei oder drei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, von
- 35 denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist, oder

eine 3-Pyridyl-Gruppe bezeichnet, wobei die heterocyclische Gruppe und die 3-Pyridyl-Gruppe gegebenenfalls durch wenigstens einen aus Halogen-Atomen, Alkyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkoxy-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylthio-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Halogenoalkyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Halogenoalkoxy-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylsulfonyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, der Cyano-Gruppe und der Nitro-Gruppe ausgewählten Substituenten substituiert sind.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind diejenigen, in denen

$R^1$  ein Wasserstoff-Atom bezeichnet,

A eine Ethylen- oder Trimethylen-Gruppe bezeichnet,

X ein Schwefel-Atom oder die Gruppe -NH bezeichnet und

Z eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die zwei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, von denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist, oder eine 3-Pyridyl-Gruppe bezeichnet, wobei die heterocyclische Gruppe und die 3-Pyridyl-Gruppe gegebenenfalls durch wenigstens einen aus dem Fluor-Atom, dem Chlor-Atom, dem Brom-Atom, der Methyl-Gruppe, der Methoxy-Gruppe, der Methylthio-Gruppe, der Trifluoromethyl-Gruppe, der Trifluoromethoxy-Gruppe, der Methylsulfonyl-Gruppe, der Cyano-Gruppe und der Nitro-Gruppe ausgewählten Substituenten substituiert sind.

Die 3-Pyridyl-Gruppe in der Definition von Z ist mit 5-Pyridyl strukturell synonym.

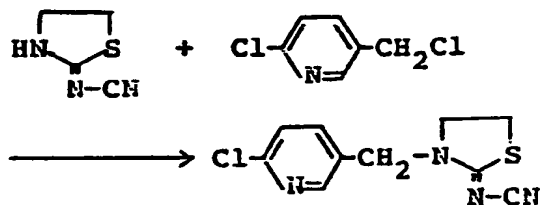
Zu speziellen Beispielen der Verbindungen der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung zählen insbesondere

Nit 204

- 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin,  
 1-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin,  
 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminotetrahydro-  
 pyrimidin,  
 5 1-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin,  
 1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin,  
 1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminotetrahydro-  
 pyrimidin,  
 1-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin,  
 10 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin,  
 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminotetrahydro-2H-  
 1,3-thiazin,  
 1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin,  
 1-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin,  
 15 1-(2-Methyl-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin  
 und  
 1-(1,2,5-Thiadiazol-3-yl)-2-cyanoiminothiazolidin.

Wenn in dem Verfahren a) zur Herstellung der Verbindung  
 20 der Formel (I) 2-Nitroiminothiazolidin und 2-Chloro-5-  
 pyridylmethylchlorid als Ausgangsstoffe eingesetzt  
 werden, wird die Reaktion durch das folgende Reaktions-  
 schema dargestellt:

25



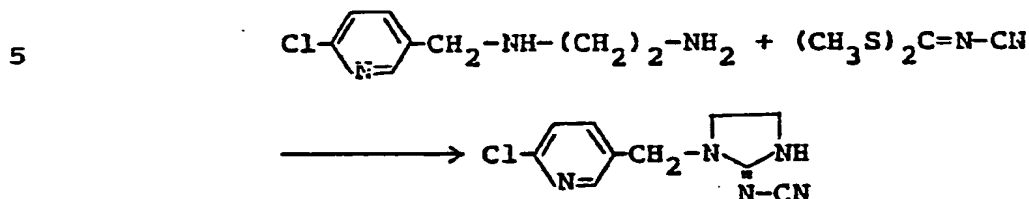
30

Wenn N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin und Di-  
 methylcyanodithioimidcarbonat als Ausgangsstoffe in dem  
 Verfahren b) zur Herstellung der Verbindung der Formel

35

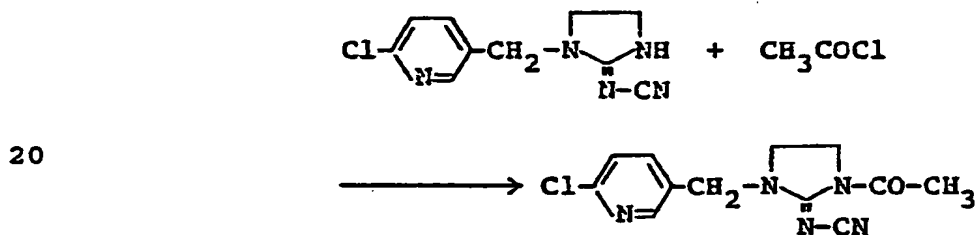


(I) eingesetzt werden, wird die Reaktion durch das folgende Reaktionsschema dargestellt:



10 Wenn 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin und Acetylchlorid als Ausgangsstoffe in dem Verfahren c) zur Herstellung der Verbindung der Formel (I) eingesetzt werden, wird die Reaktion durch das folgende

15 Reaktionsschema dargestellt:



25 In dem Verfahren a) wird als Ausgangsverbindung der Formel (II) wie vorne definiert, eingesetzt.

30 Die Verbindungen der Formel (II) umfassen auch bekannte Verbindungen.

35 2-Cyanoiminoimidazolidin und 2-Cyanoiminotetrahydropyridin sind in J. Org. Chem., Band 38, Seiten 155-156, beschrieben und sind leicht durch die Reaktion von Dimethylcyanodithioimidocarbonat mit Ethylendiamin oder

Trim thyliendiamin erhältlich. In gleicher Weise liefert die Umsetzung mit Ethyl ndiamin oder Trimethylendiamin, die mit anderen Substituenten als Acyl N-substituiert sind, das entsprechende 3-substituierte 2-Cyanoiminoimidazolidin oder 3-substituierte 2-Cyanoiminotetrahydropyrimidin.

Bei Einsatz von Aminoalkoholen an Stelle der Alkylen-diamine erhält man die entsprechenden Oxazolidine oder Oxazin-Derivate (JP-OS 91064/1973).

2-Cyanoiminothiazolidin ist in Arch. Pharm., Band 305, Seiten 731-737, beschrieben. In gleicher Weise ergibt die Reaktion von 2-Aminopropanthiol mit Dimethylcyano-dithioimidocarbonat 2-Cyanoiminotetrahydro-1,3-thiazin.

2-Cyanoiminopyrrolidin ist in Khim. Farm. Zh., Band 19, Seiten 154-158, beschrieben und kann leicht durch Reaktion von 2-Methoxypyrrolin-2 und Cyanamid erhalten werden. In ähnlicher Weise wird 2-Cyanoiminopiperidin aus 2-Methoxy-3,4,5,6-tetrahydropyridin mit Cyanamid erhalten.

In gleicher Weise sind als Ausgangsverbindungen der Formel (III) solche auf der Grundlage der obigen Definitionen für  $R^1$ , Z und  $M^1$  zu verstehen.  $M^1$  steht insbesondere für ein Chlor- oder Brom-Atom.

Die Verbindungen der Formel (III) sind in den Japanischen Patentanmeldungen 18627/1985, 18628/1985 und 106853/1985, die von der Anmelderin der vorliegenden Erfindung eingereicht wurden, beschrieben. Zu speziellen Beispielen dieser vorgenannten Anmeldungen zählen

2-Fluoro-5-pyridylmethylchlorid,  
2-Chloro-5-pyridylmethylchlorid,

2-Bromo-5-pyridylmethylchlorid,  
2-Methyl-5-pyridylmethylchlorid,  
2-Chloro-5-thiazolylmethylchlorid,  
2-Methyl-5-pyrazinylmethylchlorid,  
5 2-Methyl-5-oxazolylmethylchlorid,  
1,2,5-Thiadiazol-3-ylmethylchlorid,  
3-Methyl-5-isoxazolylmethylchlorid und  
2-Chloro-5-pyrimidinylmethylchlorid.

10 In dem Verfahren b) sind als Ausgangsverbindungen der  
Formel (IV) solche auf der Grundlage der Definitionen für  
 $R^1$ , A und Z zu verstehen.

15 Die Verbindungen der Formel (IV) sind in den Japanischen Pa-  
tentanmeldungen 18627/1985, 18628/1985, 23683/1985,  
106853/1985 und 219082/1985 beschrieben. Zu speziellen  
Beispielen zählen

20 N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethyldiamin oder -tri-  
methyldiamin,  
N-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)ethyldiamin oder -tri-  
methyldiamin,  
N-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)ethyldiamin oder -tri-  
25 methyldiamin,  
N-(2-Methyl-5-thiazolylmethyl)ethyldiamin oder  
-trimethyldiamin und  
N-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)ethyldiamin oder  
-trimethyldiamin.

30 Andere Beispiele umfassen  
2-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)aminoethanthiol,  
3-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)aminopropanthiol,  
2-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)aminoethanthiol und  
2-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)aminoethanthiol.

35

Die Ausgangsverbindungen der Formel (V) sind in J. Org. Chem., Band 32, Seiten 1566-1572, beschrieben.

5 Beim Verfahren c) werden die Ausgangsverbindungen der Formel (Ib) von den Verbindungen der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung umfaßt, die mittels der Verfahren a) oder b) hergestellt werden können.

10 Die Ausgangsverbindungen der Formel (VI) sind auf dem Gebiet der organischen Chemie wohlbekannt, und spezielle Beispiele dafür umfassen Propionylchlorid, Acetylchlorid, Chloroacetylchlorid, Methylsulfonylchlorid, p-Toluolsulfonsäurechlorid und Methoxycarbonylchlorid.

15 Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens a) werden geeignete Verdünnungsmittel verwendet, wobei praktisch sämtliche inerten organischen Lösungsmittel eingesetzt werden können.

20 Zu Beispielen für die einsetzbaren Verdünnungsmittel zählen aliphatische, alicyclische oder aromatische (gegebenenfalls chlorierte) Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid, Trichloroethylen und Chlorbenzol; Ether wie  
25 Diethylether, Methylethylether, Di-isopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran; Ketone wie Aceton, Methylethylketon und Methylisobutylketon; Nitrile wie Acetonitril, Propionitril und Acrylnitril; Ester wie Ethylacetat und Amylacetat; Säureamide  
30 wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid; und Sulfone und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Die Reaktion des Verfahrens a) kann in Gegenwart einer Base durchgeführt werden. Beispiele für die Base sind

35

Nit 204

Alkalim tallhydride wie Natriumhydrid und Kaliumhydrid und Hydroxide und Carbonate von Alkalimetallen.

5 Das Verfahren a) kann in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden, beispielsweise zwischen etwa 0 °C und etwa 100 °C, vorzugsweise zwischen etwa 10 °C und etwa 80 °C. Die Reaktion wird zweckmäßigerweise unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch kann auch bei vermindertem Druck gearbeitet werden.

10 Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens a) wird beispielsweise 1 Mol der Verbindungen der Formel (II) mit 1 bis etwa 1,2 Mol, vorzugsweise 1 bis etwa 1,1 Mol, der Verbindungen der Formel (III) in einem inerten Lösungsmittel wie Dimethylformamid in Anwesenheit einer Base  
15 umgesetzt, wodurch die gewünschte Verbindung der Formel (I) erhalten wird.

20 Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens b) zählen zu den geeigneten Verdünnungsmitteln Wasser und Alkohole zusätzlich zu den für das Verfahren a) genannten Lösungsmitteln.

25 Das Verfahren b) kann in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden, beispielsweise zwischen 0 °C und dem Siedepunkt der Reaktionsmischung, vorzugsweise zwischen etwa 0 °C und etwa 100 °C. Vorzugsweise wird die Reaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch kann sie auch unter erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt werden.  
30

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens b) wird beispielsweise 1 Mol der Verbindung der Formel (IV) mit 1 bis etwa 1,2 Mol vorzugsweise 1 bis etwa 1,1 Mol, der  
35

Verbindungen der Formel (V) in inem inerten Lösungsmittel wie inem Alkohol (z.B. Methanol oder Ethanol) umgesetzt, bis die Mercaptan-Entwicklung aufhört, wodurch die gewünschte neue Verbindung der Formel (I) erhalten wird.

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens c) können als geeignete Verdünnungsmittel die gleichen wie die oben für Verfahren a) genannten eingesetzt werden. Verfahren c) kann in Gegenwart einer Base durchgeführt werden. Die gleichen Alkalimetallhydride, wie sie oben für Verfahren a) genannt wurden, seien als Beispiele für die Basen erwähnt.

Das Verfahren c) kann in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden, beispielsweise zwischen 0 °C und dem Siedepunkt der Mischung, vorzugsweise zwischen 0 °C und 100 °C. Zweckmäßigerweise wird die Reaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch kann sie auch unter Bedingungen erhöhten oder verminderten Drucks durchgeführt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung können in Form von Salzen vorliegen, etwa als Salze anorganischer Säuren, Sulfonate, Salze organischer Säuren und Metall-Salze. Dementsprechend sind als neue heterocyclische Verbindungen der Formel (I) in der vorliegenden Erfindung ebenso auch die Salze dieser Verbindungen zu verstehen.

Die aktiven Verbindungen werden von Pflanzen gut vertragen, haben einen günstigen Wert der Toxizität gegenüber warmblütigen Tieren und lassen sich einsetzen zur Bekämpfung von Arthropoden-Schädlingen, insbesondere von Insekten, die in der Land- und Forstwirtschaft auftreten, zum Schutz von Lagerprodukten und Materialien und auf dem

Gebiet der Hygiene. Sie sind gegenüber normal empfindlichen und resistenten Species so wie gegen alle oder einige Entwicklungsstadien aktiv. Zu den oben genannten Schädlingen zählen:

- 5  
Aus der Klasse der Isopoda beispielsweise  
Oniscus asellus,  
Armadillidium vulgare und  
Porcellio scaber;
- 10  
aus der Klasse der Diplopoda beispielsweise  
Blaniulus guttulatus;
- 15  
aus der Klasse der Chilopoda beispielsweise  
Geophilus carpophagus und  
Scutigera spec.;
- 20  
aus der Klasse der Symphyla beispielsweise  
Scutigera immaculata;
- 25  
aus der Ordnung der Thysanura beispielsweise  
Lepisma saccharina;
- 30  
aus der Ordnung der Collembola beispielsweise  
Onychiurus armatus;
- 35  
aus der Ordnung der Orthoptera beispielsweise  
Blatta orientalis,  
Periplaneta americana,  
Leucophaea maderae,  
Blattella germanica,  
Acheta domesticus,  
Gryllotalpa spp.,  
Locusta migratoria migratorioides,

Melanoplus differ ntialis und  
Schistocerca gregaria;

5 aus der Ordnung der Dermaptera beispielsweise  
Forficula auricularia,

aus der Ordnung der Isoptera beispielsweise  
Reticulitermes spp.;

10 aus der Ordnung der Anoplura beispielsweise  
Phylloxera vastatrix,  
Pemphigus spp.,  
Pediculus humanus corporis,  
Haematopinus spp. und  
15 Linognathus spp.;

aus der Ordnung der Mallophaga beispielsweise  
Trichodectes spp. und  
Damalinae spp.;

20 aus der Ordnung der Thysanoptera beispielsweise  
Hercinothrips femoralis und  
Thrips tabaci;

25 aus der Ordnung der Heteroptera beispielsweise  
Eurygaster spp.,  
Dysdercus intermedius,  
Piesma quadrata,  
Cimex lectularius,  
30 Rhodnius prolixus und  
Triatoma spp.;

aus der Ordnung der Homoptera beispielsweise  
Aleurodes brassicae,  
35 Bemisia tabaci,



- Trialeurodes vaporariorum,  
Aphis gossypii,  
Brevicoryne brassicae,  
Cryptomyzus ribis,  
5 Aphis fabae,  
Doralis pomi,  
Eriosoma lanigerum,  
Hyalopterus arundinis,  
Macrosiphum avenae,  
10 Myzus spp.,  
Phorodon humuli,  
Rhopalosiphum padi,  
Empoasca spp.,  
Euscelis bilobatus,  
15 Nephotettix cincticeps,  
Lecanium corni,  
Saissetia oleae,  
Laodelphax striatellus,  
Nilaparvata lugens,  
20 Aonidiella aurantii,  
Aspidiotus hederae,  
Pseudococcus spp. und  
Psylla spp.;
- 25 aus der Ordnung der Lepidoptera beispielsweise  
Pectinophora gossypiella,  
Bupalus piniarius,  
Cheimatobia brumata,  
Lithocolletis blancardella,  
30 Hyponomeuta padella,  
Plutella maculipennis,  
Malacosoma neustria,  
Euproctis chrysorrhoea,  
Lymantria spp.,  
35

- Bucculatrix thurberiella,  
Phyllocnistis citrella,  
Agr tis spp.,  
Euxoa spp.,  
5 Feltia spp.,  
Earias insulana,  
Heliothis spp.,  
Spodoptera exigua,  
Mamestra brassicae,  
10 Panolis flammea,  
Prodenia litura,  
Spodoptera spp.,  
Trichoplusia ni,  
Carpocapsa pomonella,  
15 Pieris spp.,  
Chilo spp.,  
Pyrausta nubilalis,  
Ephestia kuehniella,  
Galleria mellonella,  
20 Cacoecia podana,  
Capua reticulana,  
Choristoneura fumiferana,  
Clysia ambiguella,  
Homona magnanima und  
25 Tortrix viridana;

aus der Ordnung der Coleoptera beispielsweise

- Anobium punctatum,  
Rhizopertha dominica,  
30 Acanthoscelides obtectus,  
Hylotrupes bajulus,  
Agelastica alni,  
Leptinotarsa decemlineata,  
Phaedon cochleariae,  
35 Diabrotica spp.,

5        *Psylliodes chrysocephala*,  
         *Epilachna varivestis*,  
         *Atomaria* spp.,  
         *Oryzaephilus surinamensis*,  
         *Anthonomus* spp.,  
         *Sitophilus* spp.,  
         *Otiorrhynchus sulcatus*,  
         *Cosmopolites sordidus*,  
         *Ceuthorrhynchus assimilis*,  
10       *Hypera postica*,  
         *Dermestes* spp.,  
         *Trogoderma* spp.,  
         *Anthrenus* spp.,  
         *Attagenus* spp.,  
15       *Lyctus* spp.,  
         *Meligethes aeneus*,  
         *Ptinus* spp.,  
         *Niptus hololeucus*,  
         *Gibbium psylloides*,  
20       *Tribolium* spp.,  
         *Tenebrio molitor*,  
         *Agriotes* spp.,  
         *Conoderus* spp.,  
         *Melolontha melolontha*,  
25       *Amphimallon solstitialis* und  
         *Costelytra zealandica*;

         aus der Ordnung der Hymenoptera beispielsweise  
         *Diprion* spp.,  
30       *Hoplocampa* spp.,  
         *Lasius* spp.,  
         *Monomorium pharaonis* und  
         *Vespa* spp.;

35

aus der Ordnung der Diptera beispielsweise

- A d s spp.,  
Anopheles spp.,  
Culex spp.,  
5 Drosophila melanogaster,  
Musca spp.,  
Fannia spp.,  
Calliphora erythrocephala,  
Lucilia spp.,  
10 Chrysomyia spp.,  
Cuterebra spp.,  
Gastrophilus spp.,  
Hyppobosca spp.,  
Stomoxys spp.,  
15 Oestrus spp.,  
Hypoderma spp.,  
Tabanus spp.,  
Tannia spp.,  
Biblio hortulanus,  
20 Oscinella frit,  
Phorbia spp.,  
Pegomyia hyoscamii,  
Ceratitis capitata,  
Dacus oleae und  
25 Tipula paludosa.

Auf dem Gebiet der Veterinärmedizin sind die neuen Verbindungen der vorliegenden Erfindung gegen verschiedene schädliche Tierparasiten (innere und äußere Parasiten)  
30 wie Insekten und Würmer wirksam.

Beispielen für solche Tierparasiten sind Insekten wie  
Gastrophilus spp.,  
Stomoxys spp.,  
35

Trichodectes spp.  
Rhodnius spp. und  
Ctenocephalidex canis.

5 Die aktiven Verbindungen können in gebräuchliche Formulierungen überführt werden, etwa Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulat, Aerosol, mit der aktiven Verbindung imprägnierte natürliche oder  
10 Substanzen, Überzugsmassen zur Verwendung auf Saatgut (Beizmittel) sowie Formulierungen für den Einsatz mit Verbrennungseinrichtungen wie Räucherpatronen, Räucher-  
dosen und Räucherschlangen sowie für die kalte Vernebelung und die warme Vernebelung nach dem Ultra-Low-Volume-  
15 Verfahren.

Diese Formulierungen können in bekannter Weise hergestellt werden, beispielsweise durch Vermischen der aktiven Verbindungen mit Streckmitteln, das heißt mit  
20 flüssigen oder verflüssigten gasförmigen oder festen Verdünnungsmitteln oder Trägern, gegebenenfalls unter Verwendung grenzflächenaktiver Mittel, das heißt von Emulgatoren und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum-  
bildenden Mitteln. Bei Verwendung von Wasser als  
25 Streckmittel können organische Lösungsmittel beispielsweise als Hilfslösungsmittel verwendet werden.

Als flüssige Lösungsmittel, Verdünnungsmittel oder Träger hauptsächlich geeignet sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline,  
30 chlorierte aromatische oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzole, Chloroethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, beispielsweise Mineral-  
35 öl-Fraktionen, Alkohole wie Butanol oder Glycol sowie

deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon oder stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid sowie auch Wasser.

5 Unter verflüssigten gasförmigen Verdünnungsmitteln oder Trägern sind Flüssigkeiten zu verstehen, die bei normaler Temperatur und normalem Druck gasförmig wären, beispielsweise Aerosol-Treibmittel wie halogenierte Kohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid.

15 Als feste Träger verwendbar sind gemahlene natürliche Minerale wie Kaoline, Tone, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und gemahlene synthetische Minerale wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silicate. Als feste Träger für Granulat können zerkleinerte und fraktionierte Natursteinmaterialien verwendet werden, etwa Calcit, Marmor, 20 Bimsstein, Sepiolith und Dolomit sowie synthetisches Granulat aus anorganischen und organischen Mehlen und Granulat aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel.

25 Als emulgierende und/oder schaumbildende Mittel können nicht-ionische und anionische Emulgatoren wie Polyoxyethylenfettsäureester, Polyoxyethylenfettalkoholether, beispielsweise Alkylarylpolyglycol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Albumin-Hydrolyseprodukte verwendet werden. Zu Dispergiermitteln 30 zählen beispielsweise Ligninsulfit-Ablaugen und Methylcellulose.

Haftmittel wie Carboxymethylcellulose und natürliche 35 und synthetische Polymere in Form von Pulvern, Granulat

der Latices wie Gummi arabicum, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat können bei der Formulierung ebenfalls verwendet werden.

5 Es ist möglich, farbgebende Mittel, etwa anorganische Pigmente wie beispielsweise Eisenoxid, Titanoxid und Preußisch Blau und organische Farbstoffe wie Alizarin-Farbstoffe, Azo-Farbstoffe oder Metallphthalocyanin-Farbstoffe, sowie Spuren-Nährstoffe wie Salze von  
10 Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Cobalt, Molybdän und Zink zu verwenden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% der aktiven  
15 Verbindung.

Die aktiven Verbindungen gemäß der Erfindung können in ihren handelsüblichen Formulierungen oder den aus diesen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen im  
20 Gemisch mit anderen aktiven Verbindungen vorliegen, etwa mit Insektiziden, Ködern, Sterilisationsmitteln, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, Wachstumsregulatoren oder Herbiziden. Zu den Insektiziden gehören beispielsweise Phosphate, Carbamate, Carboxylate, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe und von  
25 Mikroorganismen erzeugte Substanzen.

Die aktiven Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung können weiterhin in ihren handelsüblichen Formulierungen oder den aus diesen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen im Gemisch mit synergistischen Mitteln vorliegen. Synergistische Mittel sind  
30 Verbindungen, die die Wirkung der aktiven Verbindungen steigern, ohne daß es für das zugesetzte synergistische Mittel erforderlich ist, selbst aktiv zu sein.  
35

Der Gehalt der aktiven Verbindung in den aus den im  
Hand 1 erhältlichen Formulierungen hergestellten Anwen-  
dungsformen kann innerhalb weiter Grenzen variieren.  
Die Konzentration der aktiven Verbindung in den Anwen-  
5 dungsformen kann 0,0000001 bis 100 Gew.-% betragen und  
liegt vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-%.

Die Verbindungen werden in üblicher Weise in einer den  
Anwendungsformen angemessenen Form zur Anwendung ge-  
10 bracht.

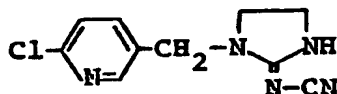
Bei der Verwendung gegen Hygiene-Schädlinge und Schäd-  
linge in Produkt-Vorräten zeichnen sich die aktiven  
Verbindungen durch eine hervorragende Rückstandswirkung  
15 auf Holz und Ton sowie eine gute Beständigkeit gegen  
Alkali auf gekalkten Unterlagen aus.

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Er-  
findung im einzelnen. Es ist jedoch ausdrücklich darauf  
20 hinzuweisen, daß die vorliegende Erfindung in keiner  
Weise allein auf diese Beispiele beschränkt ist.

### Herstellungsbeispiele

25

#### Beispiel 1



30

(Verbindung Nr. 5)

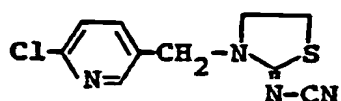
N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethylenediamin (3,7 g) und  
Dimethylcyanodithioimidocarbonat (1,3 g) wurden zu 50 ml  
35 Ethanol hinzugefügt, und die Mischung wurde allmählich

Nit 204



unter Rühren erwärmt und anschließend 3 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach der Reaktion wurde das Ethanol unter vermindertem Druck abdestilliert, wonach der Rückstand erstarrte. Der erstarrte Rückstand wurde pulverisiert und mit einer Mischung aus Ether und einer kleinen Menge Ethanol gewaschen. Die Menge des nach dem Trocknen erhaltenen Produkts betrug 3,5 g; Schmp. 167-170 °C.

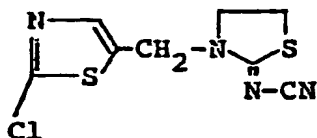
Beispiel 2



(Verbindung Nr. 65)

N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)cysteamin (2,0 g) und Dimethylcyanodithioimidocarbonat (1,3 g) wurden zu 50 ml Ethanol hinzugefügt. Im Stickstoff-Gasstrom wurde die Mischung 8 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Nach der Reaktion wurden etwa 2/3 des Ethanols unter vermindertem Druck abdestilliert. Beim Stehenlassen des Rückstandes bei Raumtemperatur fiel das Endprodukt in Form von Kristallen aus. Die Kristalle wurden durch Filtration gesammelt, mit Ether gewaschen und getrocknet. Die Menge des erhaltenen Produkts betrug 2,4 g; Schmp. 128-129 °C.

Beispiel 3

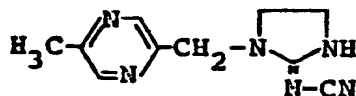


(Verbindung Nr. 69)

Eine Mischung aus 2-Cyanoiminothiazolidin (2,5 g), was-  
serfr iem Kaliumcarbonat (3,0 g), 2-Chloro-5-chloro-  
methylthiazol (3,3 g) und trockenem Acetonitril wurde  
unter gutem Rühren 3 h zum Rückfluß erhitzt. Nach der  
5 Reaktion wurde das Acetonitril unter vermindertem Druck  
abdestilliert, und zu dem Rückstand wurde Dichloromethan  
hinzugefügt. Die Mischung wurde mit Wasser und mit einer  
1-proz. wäßrigen Natriumhydroxid-Lösung gewaschen. Die  
Dichloromethan-Schicht wurde getrocknet und konzentriert.  
10 Der Niederschlag wurde durch Filtration gesammelt und  
getrocknet. Die Menge des erhaltenen Produkts betrug  
3,3 g; Schmp. 145-146 °C.

#### Beispiel 4

15



20

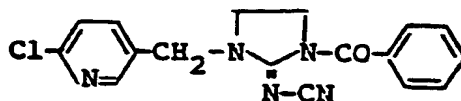
(Verbindung Nr. 54)

2-Cyanoiminoimidazolidin (2,2 g) wurde in 25 ml trockenem  
Dimethylformamid gelöst, und Natriumhydrid (1 g) wurde in  
kleinen Portionen bei weniger als 10 °C hinzugefügt, und  
25 die Mischung wurde bei 10 °C gerührt, bis die Wasser-  
stoff-Entwicklung beendet war. Dann wurde eine Lösung von  
2-Chloromethyl-5-methylpyrazin (2,8 g) in Dimethylform-  
amid (10 ml) tropfenweise bei 10 °C zugegeben. Nach der  
Zugabe wurde die Mischung 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt.  
30 Eiswasser wurde zu der Mischung hinzugefügt, und der pH  
der wäßrigen Lösung wurde auf 7 eingestellt. Die wäßrige  
Schicht wurde mit Dichloromethan extrahiert, und die  
Dichloromethan-Schicht wurde mit Wasser gewaschen und  
getrocknet. Nach dem Konzentrieren des Dichloromethans  
35 wurde der verbleibende Feststoff aus verdünntem Ethanol

umkristallisiert, wonach 1,8 g des Endprodukts erhalten wurden; Schmp. 144-147 °C.

Beispiel 5

5



10

(Verbindung Nr. 89)

1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin (2,4 g) wurde in 30 ml trockenem Dimethylformamid gelöst, und Natriumhydrid (0,26 g) wurde bei 10 °C hinzugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis die Wasserstoff-Entwicklung beendet war. Dann wurde Benzoylchlorid (1,4 g) hinzugegeben, und die Mischung wurde 30 min bei 40 °C gerührt und dann in Eiswasser gegossen. Die wäßrige Schicht wurde mit Dichloromethan extrahiert. Die Dichloromethan-Schicht wurde mit Wasser gewaschen, und das Dichloromethan wurde konzentriert. Der Rückstand wurde durch Silicagel-Säulenchromatographie gereinigt, wonach das Endprodukt erhalten wurde. Dessen Menge betrug 1,3 g; Schmp. 158-161 °C.

25

Die in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen können in der gleichen Weise hergestellt werden, wie sie in den Beispielen 1 bis 5 beispielhaft dargestellt ist. Tabelle 1 offenbart auch die in den Beispielen 1 bis 5 erhaltenen Verbindungen.

35

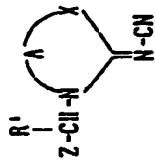
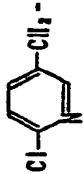
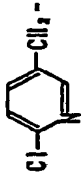
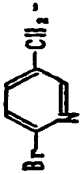
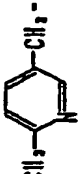
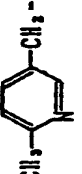
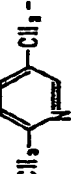
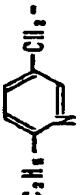
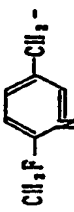
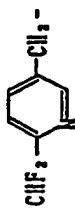
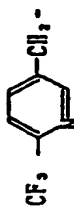
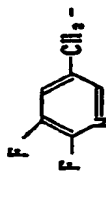
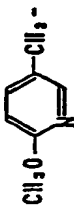
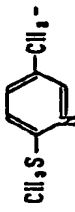
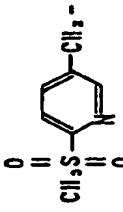


Tabelle 1

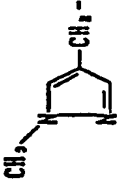
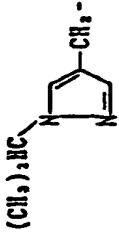
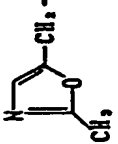
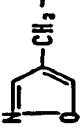
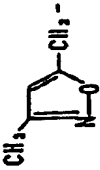

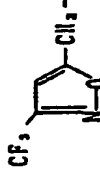
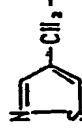
Verbindung Nr.	R' Z-CH <sub>2</sub> -	A	X	physikalische Stoff- charakteristika
1		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	HII	Schmp. 191 ~ 193°C
2		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	HII	Schmp. 214 ~ 218°C
3		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	HII	Schmp. 154 ~ 157°C
4		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	HII	Schmp. 187 ~ 170°C
5		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	HII	
6		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	HII	

7		$\text{Cl}_2$   $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	NH	Schmp. 155 ~ 160 °C
8		$-(\text{CH}_2)_2-$	NH	Schmp. 168 ~ 167,5 °C
9		$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	NH	Schmp. 174 ~ 178 °C
10		$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	NH	
11		$-(\text{CH}_2)_2-$	NH	Schmp. 184 ~ 188 °C
12		$\text{Cl}_2$   $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})_2-$	NH	
13		$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	NH	

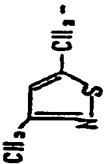
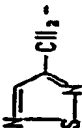
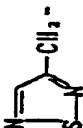
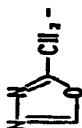
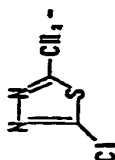
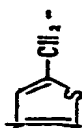

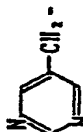
14		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	NH
15		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	NH
16		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	NH
17		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	NH
18		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	NH
19		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	NH
20		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	NH

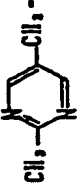
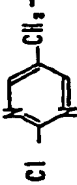
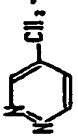
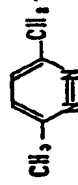
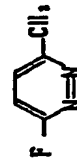
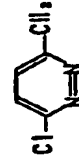
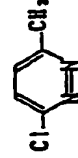
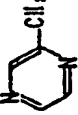
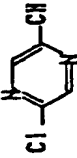
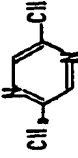
Nit 204

21		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	NH	Schmp. 161 ~ 162 °C
22		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	NH	
23		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	NH	
24		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	NH	
25		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	NH	
26		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	NH	Schmp. 182 ~ 185 °C
27		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	NH	
28		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	NH	

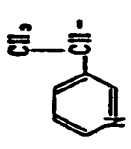
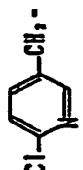
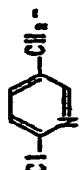
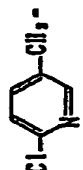
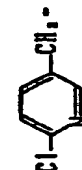
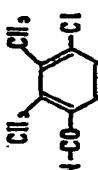
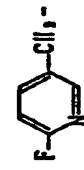
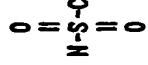
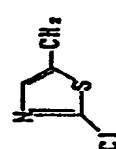
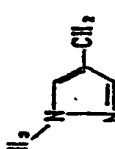
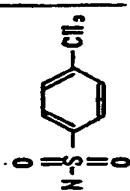
29		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	NH	Schmp. 224 ~ 227°C
30		$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	NH	
31		$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	NH	
32		$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	NH	
33		$-(\text{CH}_2)_3-$	NH	Schmp. 145 ~ 148°C
34		$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	NH	Schmp. 129 ~ 131°C
35		$-(\text{CH}_2)_3-$	NH	
36		$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	NH	



			Schmp. 137 ~ 140 °C				
37		$-(CH_2)_2-$	NH	NH	$-(CH_2)_2-$	NH	NH
38		$-CH_2CH_2-$	NH	NH	$-CH_2CH_2-$	NH	NH
39		$-(CH_2)_2-$	NH	NH	$-(CH_2)_2-$	NH	NH
40		$-(CH_2)_2-$	NH	NH	$-(CH_2)_2-$	NH	NH
41		$-(CH_2)_2-$	NH	NH	$-(CH_2)_2-$	NH	NH
42		$-CH_2CH_2-$	NH	NH	$-CH_2CH_2-$	NH	NH
43		$-(CH_2)_2-$	NH	NH	$-(CH_2)_2-$	NH	NH
44		$-CH_2CH_2-$	NH	NH	$-CH_2CH_2-$	NH	NH

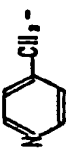
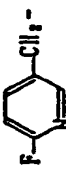
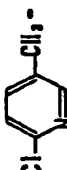

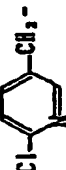


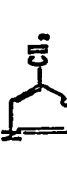

						Schmp. 185 ~ 188°C			Schmp. 144 ~ 147°C
45		-CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -	NH						
46		-CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -	NH						
47		-CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -	NH						
48		-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	NH						
49		-CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -	NH						
50		-CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -	NH						
51		-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	NH						
52		-CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -	NH						
53		-CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -	NH						
54		-CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -	NH						

0235725

55		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	N-CHO	
56		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	N-COCH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5895
57		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	N-COCH <sub>2</sub> Cl	Schmp. 53 ~ 55°C
58		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	N-COC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
59		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		
60		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		
61		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	N-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
62		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		

Nit 204


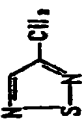
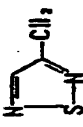
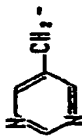
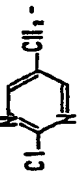
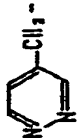
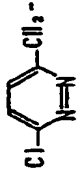
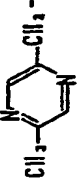
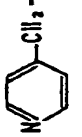
0235725

63		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	S	Schmp. 117 ~ 120°C
64		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	S	Schmp. 128 ~ 129°C
65		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	S	Schmp. 124 ~ 125°C
66		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	S	Schmp. 145 ~ 146°C
67		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	S	
68		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	S	
69		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	S	
70		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	S	
71		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	S	

Nit 204

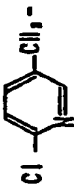
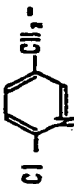

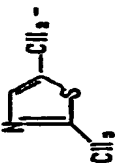
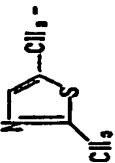
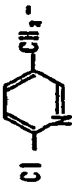
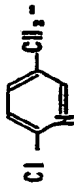
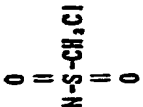
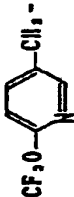

0235725

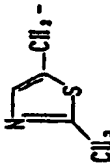
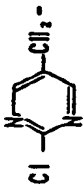
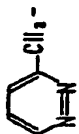
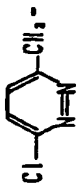
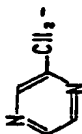
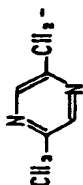

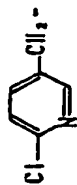
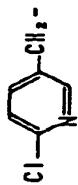
- 36 -

72		$-(CH_2)_3-$	S	Schmp. 153 ~ 157°C
73		$-CH_2CH_2-$	S	
74		$-(CH_2)_3-$	S	
75		$-CH_2CH_2-$	S	
76		$-CH_2CH_2-$	S	
77		$-CH_2CH_2-$	S	
78		$-(CH_2)_3-$	S	
79		$-CH_2CH_2-$	S	Schmp. 132 ~ 135°C
80		$-CH_2CH_2-$	O	

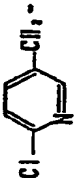
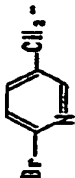
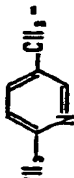



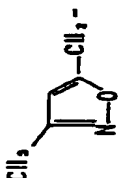
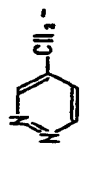
Nit 204

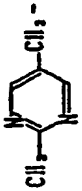

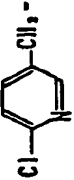
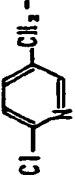
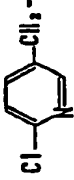

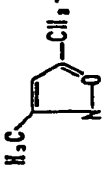
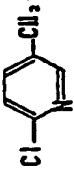

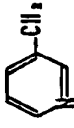
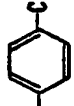
81		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	
82		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	
83		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	Schmp. 113 ~ 114 °C
84		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	0	
85		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	
86		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	
87		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	0	
88		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	N-COCCl <sub>3</sub>	
89		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	N-CO	Schmp. 158 ~ 161 °C

90		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	N-COOCH <sub>3</sub>	
91		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		
92		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	N-COOCH <sub>3</sub>	
93		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	N-COOCH <sub>3</sub>	
94		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	N-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
95		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		
96		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	N-COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
97		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	S	Schmp. 138 ~ 140 °C

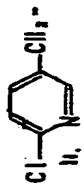
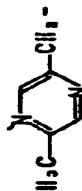
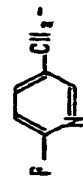
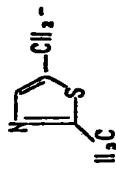
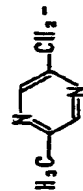
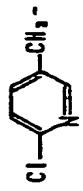
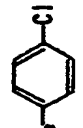
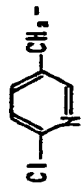
		Schmp. 130 ~ 134 °C			
98		$-(Cl_2)_2-$	S		
99		$-Cl_2Cl_2-$	0		
100		$-Cl_2Cl_2-$	0		
101		$-Cl_2Cl_2-$	0		
102		$-(Cl_2)_2-$	0		
103		$-Cl_2Cl_2-$	0		
104		$-Cl_2Cl_2-$	$Cl_2$		
105		$-Cl_2Cl_2-$	$Cl_2$		
106		$-Cl_2Cl_2-$	$Cl-Cl_2$		



				Schmp. 74 ~ 76°C					Schmp. 122 ~ 125°C				
107		$-(Cl)_2-$	$Cl_2$										
108		$-Cl_2Cl_2-$	$Cl_2$										
109		$-Cl_2Cl_2-$	$Cl_2$										
110		$-Cl_2Cl_2-$	$Cl_2$										
111		$-(Cl)_2-$	$Cl_2$										
112		$-(Cl)_2-$	$Cl_2$										
113		$-Cl_2Cl_2-$	$Cl_2$										
114		$-Cl_2Cl_2-$	0										


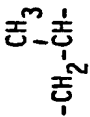
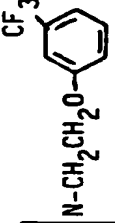
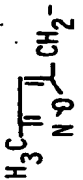

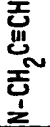
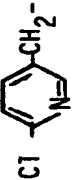
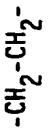
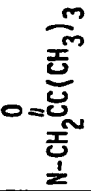

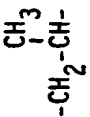
115		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0		
116		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	III	Schmp. 185 ~ 190°C	
117		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	N-CH <sub>2</sub>	Schmp. 101 ~ 103°C	
118		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	N-CH <sub>2</sub> CN	n <sub>D</sub> 1.6015	
119		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	N-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>		
120		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	N-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		
121		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	N-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		
122		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	N-CH <sub>2</sub> - 	n <sub>D</sub> 1.6145	
123		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	N-CH <sub>2</sub> - 		

0235725

124		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	N-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Schmp. 141 ~ 145°C
125		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	N-CH <sub>2</sub> C≡CH	Schmp. 85 ~ 90°C
126		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	N-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	Schmp. 161 ~ 168°C
127		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	S	n <sub>D</sub> 1.5880
128		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub>	
129		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	N-CH <sub>2</sub> - 	
130		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	N-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	

Nit 204

0235725

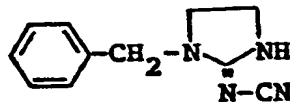
131				Schmp. 82 - 85°C
132				$\eta_D^{20}$ 1.5667
133				$\eta_D^{20}$ 1.5446
134			0	Schmp. 119 - 121°C

Verwendungsbeispiele

Vergleichsverbindungen des nächstliegenden Standes der Technik:

5

W-1:

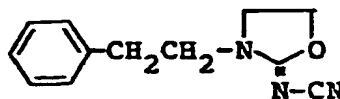


10

(beschrieben in der JP-OS 91064).

W-2:

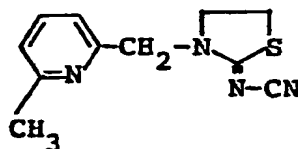
15



(beschrieben in dem oben zitierten Patent-Dokument).

20

Q-1:



25

(beschrieben in der JP-OS 196877/1984).

30

35

Beispiel 6 (Biologischer Test)

Test mit gegen Organophosphor-Mittel resistenten grünen  
Reis-Blattwanzen (Nephotettix cincticeps):

5

Herstellung einer Test-Chemikalie:

Lösungsmittel: Xylol 3 Gew.-Teile  
Emulgator: Polyoxyethylen- 1 Gew.-Teil  
alkylphenylether

- 10 Zur Herstellung einer Formulierung eines geeigneten  
Wirkstoffs wurde 1 Gew.-Teil des Wirkstoffs  
mit der oben bezeichneten Menge Lösungsmittel,  
das die oben angegebene Menge Emulgator enthielt, ver-  
mischt, und die Mischung wurde mit Wasser auf eine vor-  
her festgesetzte Konzentration verdünnt.

15

Test-Verfahren:

- Eine Wasser-Verdünnung des Wirkstoffs mit einer  
vorher festgelegten Konzentration, die wie oben be-  
schrieben hergestellt worden war, wurde auf Reispflanzen  
20 von etwa 10 cm Höhe, die jeweils in Töpfen von 12 cm  
Durchmesser gezogen worden waren, in einer Menge von  
10 ml pro Topf gesprüht. Die aufgesprühte Chemikalie  
wurde trocknen gelassen, und über jeden der Töpfe wurde  
25 ein Drahtkorb von 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe ge-  
stülpt, unter dem 30 ausgewachsene weibliche Exemplare  
der Reis-Kleinzikade eines Stammes, der gegen Organo-  
phosphat-Chemikalien Resistenz zeigte, ausgesetzt wurden.  
Die Töpfe wurden in einem Raum mit konstanter Temperatur  
30 aufbewahrt. Zwei Tage später wurde die Zahl der toten  
Insekten bestimmt, und das Tötungsverhältnis wurde be-  
rechnet.

- Im Vergleich zu den Vergleichsverbindungen W-1, W-2 und  
35 Q-1 zeigten beispielsweise die folgenden Verbindungen

Nit 204

gemäß der vorliegend n Erfindung eine beträchtlich bessere Wirksamkeit: Verbindungen Nr. 4, 5, 8, 9, 25, 27, 54, 65, 67, 69, 79.

5

# Beispiel 7 (Biologischer Test)

## Test mit Laternenträgern

### Test-Verfahren:

10 Eine Wasser-Verdünnung jeder der Wirkstoffe mit  
einer vorher festgelegten Konzentration, die wie in dem  
vorhergehenden Beispiel beschrieben, hergestellt worden  
war, wurde auf Reispflanzen von etwa 10 cm Höhe, die je-  
15 weils in Töpfen von 12 cm Durchmesser gezogen worden  
waren, in einer Menge von 10 ml pro Topf gesprüht. Die  
aufgesprühte Chemikalie wurde trocknen gelassen, und über  
jeden der Töpfe wurde ein Drahtkorb von 7 cm Durchmesser  
und 14 cm Höhe gestülpt, und 30 ausgewachsene weibliche  
20 Exemplare des braunen Laternenträgers (Nilaparvata  
lugens) eines Stammes, der gegen Organophosphat-Chemika-  
lien Resistenz zeigte, wurden unter dem Korb ausgesetzt,  
und die Töpfe wurden in einem Raum mit konstanter Tempe-  
ratur aufbewahrt. Zwei Tage später wurde die Zahl der  
toten Insekten bestimmt, und das Tötungsverhältnis wurde  
25 berechnet.

In der gleichen Weise wurde das Tötungsverhältnis für den  
Weißrücken-Laternenträger (Sogatella furcifera) und den  
organophosphat-resistenten kleineren braunen Laternen-  
30 träger (Laodelphax striatellus) berechnet.

Im Vergleich zu den Vergleichsverbindungen W-1, W-2 und  
Q-1 zeigten beispielsweise die folgenden Verbindungen  
gemäß der vorliegenden Erfindung eine beträchtlich besse-  
35 re Wirksamkeit gegen braune Laternenträger, braune

Nit 204

kl iner Laternenträger und W ißbrück n-Lat rnenenträger:  
V rbindungen Nr. 4, 5, 8, 9, 25, 27, 65, 67.

Beispiel 8 (Biologischer Test)

5

Test mit grünen Pfirsichblattläusen (Myzus persicae), die gegen Organophosphat- und Carbamat-Chemikalien Resistenz zeigten:

10

Test-Verfahren:

Gezüchtete grüne Pfirsichblattläuse, die gegen Organophosphate und Carbamate Resistenz zeigten, wurden auf Auberginen-Setzlingen (braune längliche Varietät) von etwa 20 cm Höhe ausgesetzt, die in unglasierten Töpfen von 15 cm Durchmesser gezogen worden waren, und zwar mit einer Befallsrate von etwa 200 Individuen pro Setzling. Einen Tag nach dem Aussetzen wurde eine Wasser-Verdünnung jeder der aktiven Verbindungen mit einer vorher festgelegten Konzentration, die wie in Beispiel 6 beschrieben hergestellt worden war, in genügenden Mengen mit Hilfe einer Spritzpistole aufgesprüht. Nach dem Sprühen wurden die Töpfe in einem Gewächshaus bei 28 °C stehen gelassen. 24 h nach dem Sprühen wurde das Tötungsverhältnis berechnet. Der vorstehende Test wurde mit zwei Wiederholungen durchgeführt.

25

Im Vergleich zu den Vergleichsverbindungen W-1, W-2 und Q-1 zeigten beispielsweise die folgenden Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung eine beträchtlich bessere Wirksamkeit gegen Myzus persicae: Verbindungen Nr. 4, 5, 25, 27, 65, 67, 69.

30

35

Nit 204



Die in d n B ispielen 6, 7 und 8 dargestellten biologi-  
schen T sts sind nur typische B ispiele für die Verwen-  
dung der Verbindungen der vorliegenden Erfindung als  
Insektizide. Die hierin gezeigten Verbindungen der vor-  
5 liegenden Erfindung sind typische Beispiele, und der  
Nutzwert der Erfindung ist nicht allein auf diese Bei-  
spiele beschränkt.

10

15

20

25

30

35

Nit 204

# P a t e n t a n s p r ü c h e

## 1. Heterocyclische Verbindungen der Formel (I)



in der

- $\text{R}^1$  ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet,
- A eine Ethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann, oder eine Trimethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann, bezeichnet,
- X ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe  $-\text{N}-\text{R}^2$  oder  $-\text{CH}-\text{R}^3$  bezeichnet, worin
- $\text{R}^2$  ein Wasserstoff-Atom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, eine Alkenyl-, eine Alkynyl- oder eine Acyl-Gruppe bezeichnet und
- $\text{R}^3$  ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet, und
- Z eine gegebenenfalls substituierte 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die wenigstens zwei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, oder eine gegebenenfalls substituierte 3- oder 4-Pyridyl-Gruppe bezeichnet.

2. Heterocyclisch Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

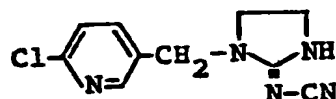
- $R^1$  ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe bezeichnet,
- A eine Ethylen-Gruppe, die durch Methyl substituiert sein kann, oder eine Trimethylen-Gruppe, die durch Methyl substituiert sein kann, bezeichnet,
- X ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe  $-N-R^2$  oder  $-CH-R^3$  bezeichnet, worin
- $R^2$  ein Wasserstoff-Atom, eine  $C_1-C_4$ -Alkyl-Gruppe, die durch einen aus Halogenen,  $C_1-C_4$ -Alkoxy-Gruppen,  $C_1-C_4$ -Alkylthio-Gruppen und Cyano ausgewählten Substituenten substituiert sein kann, eine  $C_2-C_4$ -Alkenyl-Gruppe, eine  $C_2-C_4$ -Alkinyl-Gruppe, eine Pyridylmethyl-Gruppe, die durch Halogen und/oder Methyl substituiert sein kann, eine Benzyl-Gruppe, die durch Halogen und/oder Methyl substituiert sein kann, eine Formyl-Gruppe, eine Alkylcarbonyl-Gruppe mit 1 bis 2-Kohlenstoff-Atomen in der Alkyl-Struktureinheit, die durch Halogen substituiert sein kann, eine Phenylcarbonyl-Gruppe, die durch Halogen und/oder Methyl substituiert sein kann, eine Alkoxy- oder Alkylthiocarbonyl-Gruppe mit 1 bis 4-Kohlenstoff-Atomen in der Alkyl-Struktureinheit, eine Phenoxycarbonyl-Gruppe, eine  $C_1-C_4$ -Alkylsulfonyl-Gruppe, die durch Halogen substituiert sein kann, oder eine Phenylsulfonyl-Gruppe, die durch Methyl substituiert sein kann, bezeichnet und
- $R^3$  ein Wasserstoff-Atom bezeichnet, und
- Z eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die zwei oder drei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, von

denen wenigstens eines in Stickstoff-Atom ist, oder ein 3-Pyridyl-Gruppe bezeichnet, wobei die heterocyclische Gruppe und die 3-Pyridyl-Gruppe gegebenenfalls durch wenigstens einen aus Halogen-Atomen, Alkyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkoxy-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylthio-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Halogenoalkyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Halogenoalkoxy-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylsulfonyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, der Cyano-Gruppe und der Nitro-Gruppe ausgewählten Substituenten substituiert sind.

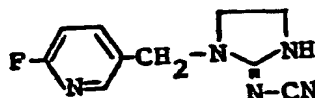
3. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- R<sup>1</sup> ein Wasserstoff-Atom bezeichnet,
  - A eine Ethylen- oder Trimethylen-Gruppe bezeichnet,
  - X ein Schwefel-Atom oder die Gruppe -NH bezeichnet und
  - Z eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die zwei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, von denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist, oder eine 3-Pyridyl-Gruppe bezeichnet, wobei die heterocyclische Gruppe und die 3-Pyridyl-Gruppe gegebenenfalls durch wenigstens einen aus dem Fluor-Atom, dem Chlor-Atom, dem Brom-Atom, der Methyl-Gruppe, der Methoxy-Gruppe, der Methylthio-Gruppe, der Trifluoromethyl-Gruppe, der Trifluoromethoxy-Gruppe, der Methylsulfonyl-Gruppe, der Cyano-Gruppe und der Nitro-Gruppe ausgewählten Substituenten substituiert sind.

4. Het rocyclisch Verbindungen nach Ansprüchen 1 bis 3, ausgewählt aus den nachstehend n Verbindungen:

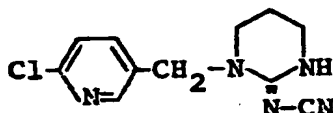
1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin der Formel



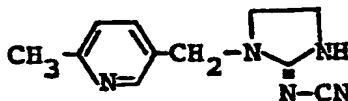
1-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin der Formel



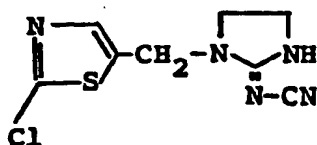
1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminotetrahydro-pyrimidin der Formel



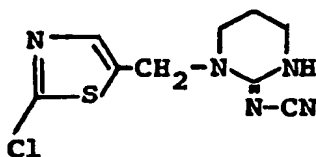
1-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin der Formel



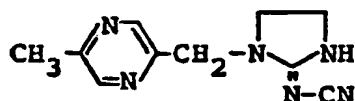
1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin  
der Formel



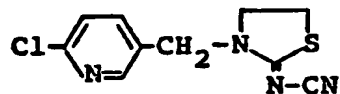
1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminotetrahydro-  
pyrimidin der Formel



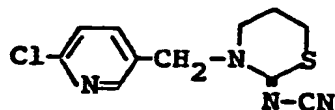
1-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin  
der Formel



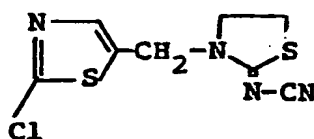
1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin der  
Formel



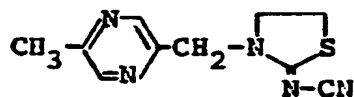
1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminot trahydro-2H-1,3-thiazin der Formel



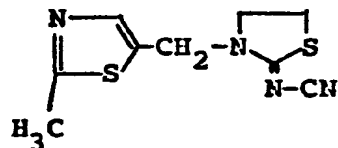
1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin der Formel



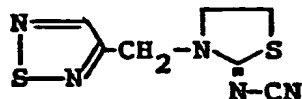
1-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin der Formel



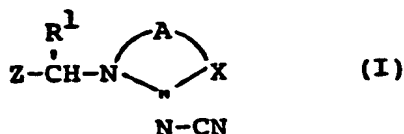
1-(2-Methyl-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin der Formel



und 1-(1,2,5-Thiadiazol-3-yl)-2-cyanoiminothiazolidin der Formel



5. Verfahren zur Herstellung heterocyclischer Verbindungen der Formel (I)



in der

- $\text{R}^1$  ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet,
- A eine Ethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann, oder eine Trimethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann, bezeichnet,
- X ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe  $-\text{N}-\text{R}^2$  oder  $-\text{CH}-\text{R}^3$  bezeichnet, worin
- $\text{R}^2$  ein Wasserstoff-Atom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, eine Alkenyl-, eine Alkynyl- oder eine Acyl-Gruppe bezeichnet und
- $\text{R}^3$  ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet, und
- Z eine gegebenenfalls substituierte 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die wenigstens zwei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, oder eine gegebenenfalls substituierte 3- oder 4-Pyridyl-Gruppe bezeichnet,

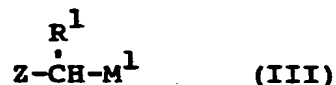
dadurch gekennzeichnet, daß

a) Verbindungen der Formel (II)



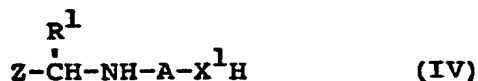


in der A und X die angegebenen Bedeutungen haben,  
mit Verbindungen der Formel (III)



in der  $R^1$  und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und  $M^1$  für ein Halogen-Atom oder die Gruppe  $-OSO_2-M^2$  steht, in der  $M^2$  eine niedrigere Alkyl-Gruppe oder eine Aryl-Gruppe bezeichnet,  
in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels und erforderlichenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt werden oder,

- b) in dem Fall, in dem X in der Formel (I) ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe  $-N-R^4$  bezeichnet, in der  $R^4$  für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, die substituiert sein kann, eine Alkenyl-Gruppe oder eine Alkynyl-Gruppe steht, wobei in diesem Fall in der nachstehenden Formel (IV) X durch das Symbol  $X^1$  ersetzt ist,  
Verbindungen der Formel (IV)

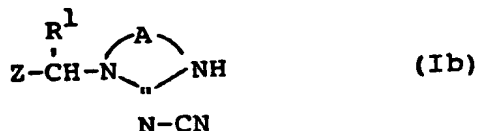


in der  $R^1$ , A, Z und  $X^1$  die angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (V)



in der  $R'$  ein ni der Alkyl-Gruppe oder eine Benzyl-Grupp bezeichnet oder zwei  $R'$ -Gruppen zusammen eine niedere Alkylen-Gruppe mit wenigstens zwei Kohlenstoff-Atomen bezeichnen und zusammen mit den benachbarten Schwefel-Atomen einen Ring bilden können,  
in Gegenwart inerter Lösungsmittel umgesetzt werden oder,

- c) in dem Fall, in dem X in der Formel (I) die Gruppe  $-N-R^2$  bezeichnet, in der  $R^2$  für eine Acyl-Gruppe steht, die substituiert sein kann, wobei in diesem Fall in der nachstehenden Formel (VI)  $R^2$  durch das Symbol  $R^5$  ersetzt ist,  
Verbindungen der Formel (Ib)



in der  $R^1$ , A und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (VI)



in der  $R^5$  die oben angegebene Bedeutung hat und Hal ein Halogen-Atom bezeichnet,  
in Gegenwart inerter Lösungsmittel und einer Base umgesetzt werden.

6. Insektizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens eine heterocyclische Verbindung der Formel (I) enthalten.

7. Verfahren zur Bekämpfung schädlicher Insekten, dadurch gekennzeichnet, daß man heterocyclische Verbindungen der Formel (I) auf die schädlichen Insekten und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.
8. Verwendung neuer heterocyclischer Verbindungen der Formel (I) zur Bekämpfung schädlicher Insekten.
9. Verfahren zur Herstellung insektizider Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß neue heterocyclische Verbindungen der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder grenzflächenaktiven Mitteln vermischt werden.